

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. B05D 1/12		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2000년02월15일 10-0245231 1999년11월26일
(21) 출원번호	10-1995-0701838	(65) 공개번호	특1995-0704056
(22) 출원일자	1995년05월06일	(43) 공개일자	1995년11월17일
번역문 제출일자	1995년05월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 93/03025		
(86) 국제출원출원일자	1993년10월29일		
(87) 국제공개번호	WO 94/11120		
(87) 국제공개일자	1994년05월26일		
(81) 지정국	EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴 국내특허: 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 체코, 헝가리, 일본, 대한민국, 폴란드, 슬로바키아, 미국		
(30) 우선권주장	P4237594.0 1992년11월06일 독일(DE)		
(73) 특허권자	바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트, 베른하르트 클루트 독일 000-000 독일 데-48165 윈스터 글라수리트스트라쎄 1 바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트, 엔스 피셔 독일 000-000 독일 데-48165 윈스터 글라수리트스트라쎄 1 바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트, 한드룽스베볼매크티그테르 프로쿠리스트 독일 000-000 독일 데-48165 윈스터 글라수리트스트라쎄 1		
(72) 발명자	오토 몰레루스 독일 독일연방공화국 데-91334 행호펜 레르헨슈트라쎄 7 카를-언스트 워르트 독일 독일연방공화국 데-91230 하푸르크 카인슈바허 슈트라쎄 20		
(74) 대리인	남상선		
(77) 심사청구	심사관: 최성근		
(54) 출원명	분말 피막을 형성시키는 방법, 이 방법을 수행하기 위한 장치 및 이 방법을 수행하기 위한 분말 제형		

요약

본 발명은 분말입자의 현탁물, 특히 분말 피복물 입자가 분무되고 분무 제트는 피복될 지지층 위로 향해 있으며,

- 1) 20바 이하의 압력하에서 액화되어지는 액화 기체중에 분말 입자의 현탁물이 이용되고,
- 2) 액체 기체가 현탁물이 분무되기 전, 분무되는 동안 또는 분무된 후에 증발되는 것을 특징으로 하는 분말 피복물의 제조 방법에 관한 것이다.

명세서**[발명의 명칭]**

분말 피막을 형성시키는 방법, 이 방법을 수행하기 위한 장치 및 이 방법을 수행하기 위한 분말 제형

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 특히 표면적이 넓은 박막 금속 부품, 특히 차체의 분말 피복에 관한 것이다.

광범위한 적용 면적을 위해서는, 약 20 μ m 미만의 극히 작은 입자 크기를 갖는 분말성 물질이 필요하다. 이러한 유형의 미세 입자화된 분말의 경우, 이들 물질이 취급하기 곤란하다는 점에서 자주 문제가 되며, 특히, 이들의 분산성에 대해 문제가 발생한다. 또 다른 특수한 문제점은 이러한 미세 입자화된 분말을 사용하여 피막을 형성시키는 경우에 또한 발생한다. 이러한 적용 분야의 한 가지 예로는 촉매 기술 분야가 있으며, 여기에서, 또한, 활성 물질이 지지체 재료내의 미세 구멍내로 도입되어야 한다.

미세 입자화된 분말성 물질에 대한 또 다른 중요한 적용 분야로는 중요성이 증가되고 있는 분말 피복 분야가 있다.

통상적인 액체 용매 중에 분산된 착색 안료 입자를 도료 소적의 형태로 피복시키려는 부품 상으로 분무시키는 통상적인 피복 과정은, 예를 들어, 승용차의 라인 생산 동안에 농축되는 배기 공기의 오염 때문에 상당한 환경 오염을 나타낸다.

개선된 환경 보호를 위해, 3가지 종류의 피복법, 즉, 하이-솔리드(high-solid) 피복법, 수용성(water-borne) 피복법 및 분말 피복법이 보다 환경 친화적인 분무 피복법을 위해 개발되어 왔다 [참조: R. Laible, Umweltfreundliche Lackiersysteme für die industrielle Lackierung ("Environmentally friendly Coating System for Industrial Coating"), Expert Verlag, Esslingen, 1988].

하이-솔리드 피복법은 농후화된 보통의 피복법에 다름 아니다. 즉, 일부는 유해한 용매의 주위 공기로의 방출이 감소되지만 제거되지는 않는다. 수용성 피복법은 물 중의 오버스프레이가 회수되어야 하는 단점을 갖는다. 분말 피복법은 현저한 대기 오염도 수질 오염도 초래하지 않는다. 그러나, 현재의 개발 상태에 있어서, 이 방법은, 특히 넓은 표면적을 갖는 얇은 금속 부품, 예를 들어 차체의 박층 피복 분야에서, 광범위한 적용을 방해하는 다수의 단점을 갖는다.

1965년 이래로 도입된 정전기적 분말 피복의 원리는 매우 간단하다. 분말 피복물은, 20 내지 60 μm 의 입자 크기, 40 내지 50 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 공기 중에 분산된 착색 분말 입자를 포함한다. 공기 중에 분산(유동)되는 경우, 이러한 분말 피복 입자는 유체의 흐름 특성을 갖는다. 이러한 특성으로 인해, 이들 분말 피복 입자는 분무 피복에 사용될 수 있다. 이들 입자는 특수한 정전기적 스프레이 건에서 하전되어, 이들 입자가 정전기적으로 부착하는 접지된 작업편 상에 분무된다. 작업편을 지나쳐서 분무되어, 부착되지 않은 분말 피복 입자는, 흡입된 후, 공기로부터 분리되어, 스크리닝된 후, 재사용된다.

따라서, 분말 피복의 장점은, 오버스프레이가, 문제나 되는 잔여물 없이 회수되기 때문에, 실질적으로 환경 오염을 발생시키지 않으며, 건식 흡입 및 분리에 의해 달성될 수 있는 재료의 이용이 우수하는 데에 있다.

그러나, 이러한 분말 피복 기술을 사용하기 위한 능력은, 매끄러운 표면을 갖기 위해 피막의 두께는 약 70 μm 이상이 되어야 하기 때문에, 약 70 μm 이상의 비교적 두꺼운 피막의 도포로 제한되며, 이러한 방법을 사용하여 아무런 문제없이 비교적 미세한 입자를 처리할 수 없다.

공지된 분말 피복물은 공기를 수용할 수 있는 벌크 재료의 부류에 속한다. 이것의 특성은 다음과 같다. 재료의 입자 층(전형적인 예인 열분해 촉매)은 유동화시(유동층) 공기 기포가 유동층에 형성되기 시작하기 전에, 최소 유동화 이상으로 뚜렷하게 팽창한다. 공기의 공급이 갑자기 중단되는 경우, 층은 현탁상에서의 빈 튜브 속도에 상응하는 0.3 내지 0.6cm/초의 속도로 서서히 붕괴된다.

두드러지게 점착성인 재료를 포함하는, 즉, 입자 간의 점착력이 유동층에서의 다른 가능한 힘, 즉, 중량 및 흐름 저항성을 현저하게 증가하는, 약 20 μm 미만의 입자를 포함하는 벌크 재료의 유형은, 입자의 참(true) 분산이 거의 달성되지 않는다고 하더라도, 예를 들어, 기계적 교반기의 추가적 사용만으로 유동화가 다소 불량하게 된다.

분말 피복물은 약 1500 kg/m³의 고체 밀도를 갖는다. 대기압에서, 공기의 밀도는 무시할만하다. 20 μm 내지 60 μm 의 분말 피복물의 입자 크기 분포만이 분말 피복물이 요구되는 우수한 유동화 특성의 영역내에 있을 것임을 보장한다. 따라서, 이러한 작은 입자 크기 제한의 결과로 인해 특정한 최소 층 두께 미만으로 내려갈 수 없으며, 고급 표면, 균일성 및 광택은 70 μm 를 넘는 층 두께에서만, 즉, 많은 도료 소비 및 두꺼운 도료 피복에 의해 달성된다.

고급의 보다 얇은 피막을 형성시키기 위한 공지된 분말 피복 기술에 대한 현저하게 광범위한 적용 범위로 인해, 약 20 μm 미만의 입자를 함유한 부적합한 벌크 재료 유형의 분말 피복 입자가 필요할 것이다. 따라서, 종래의 분말 피복 기술은 물리적인 이유로 원하는 작은 입자 크기 범위까지 접근하지 못한다. 또한, 중요한 적용 분야, 예를 들어 활성 물질이 지지체 재료의 포어내로 도입되는 촉매 제조 분야에는 이 기술이 배제되어 있다.

더욱이, 현재의 분말 피복 기술은, 예를 들어 반응성 시스템이 분말 피복 기술에 이용될 수 없기 때문에, 다수의 선택된 결합제/경화제 시스템에 제한된다. 예를 들어, 분말 피복물을, 경화제와 결합제를 개별적으로 저장하여, 도포 직전에만 혼합시키는 2성분 시스템으로서 제형화할 수 없다. 실제로, 균일한 분말 피복물을 수득하기 위해, 특정 처리 단계가 분말 피복물의 제조 과정에 필요하다. 통상적으로, 분말 피복물은 먼저 압출된 후, 단지 분쇄되어, 분말 피복물의 개개의 성분의 균일한 분포가 보장된다. 대조적으로, 단순히 개개의 성분을 분산시킴으로써 개개의 성분의 균일한 분포를 갖는 분말 피복물을 제조할 수 없다. 결과적으로, 사용자의 현장에서는 결합제 성분 및 경화제 성분으로부터 분말 피복물을 제조할 수 없다. 이러한 이유로 인해, 주위 온도에서 반응성인 성분, 예를 들어 OH 그룹 함유 결합제, 및 주위 온도에서 반응성이고, 유리 이소시아네이트 그룹을 기초로 하는 경화제를 함유하는 분말 피복물을 제형화할 수 없다.

또한, 분말 피복물을 제조하기 위한 종래 방법에 필요한 압출 단계는 시간 소모적이며, 비용이 많이 든다. 또한, 반응성 시스템의 경우, 압출 도중에 문제가 발생할 수 있기 때문에 (조기 반응), 성가시지만 적절한 측정이 또 다시 필요하게 된다.

분말 피복 기술이 다수의 선택된 결합제/경화제 시스템으로 제한되는 또 다른 이유는, 현재의 분말 피복물이 분말 피복물의 집괴에 대한 저항성을 보장하기 위해 40 $^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 유리 전이 온도 T_g를 가져야 하기 때문이다. 실제로, 분말 피복물은, 이것의 유리 전이 온도가 주위 온도 보다 높은 경우, 주위 온도(일반적으로 25 $^{\circ}\text{C}$)에서 저장될 수 있고, 자유 유동성인 상태로 존재할 수 있다.

EP-A-421796호에는 초임계 기체 또는 액화 기체를 포함하는 액체 피복 조성물을 분무시키기 위한 방법 및 장치가 기재되어 있다. 여기에서, 예를 들어, 초임계 기체 또는 액화 기체의 손실을 방지하기 위해 특수 설계된 분무 노즐을 사용하는 것이 상기 발명에 대해 필수적이다.

분말 피복이 실제로 유일한 환경 친화적 피복 방법을 나타낸다는 사실로부터 출발하여, 현재의 분말 피복 기술의 전술한 제한을 고려해 볼 때, 본 발명이 기초로 하는 기술적인 문제점은 분말 피복 기술의 적용 범위를 확대시키는 데에 있다. 따라서, 임의의 새로운 유형의 환경 오염을 야기시킬 것이 없이, 완벽한 균일성 및 광택과 조합된 매우 높은 표면 특성 및 은폐력을 갖는 상대적으로 얇은 피막을 생성시킬 수 있어야 한다. 또한, 확장된 범위의 결합제/경화제를 기초로 하는 분말 피복물을 제공하고자 한다. 특정 목적은 반응성 시스템, 즉, 주위 온도에서도 반응성인 결합제/경화제 시스템을 기초로 하여 분말 피복물의 제형화를 가능하게 한다는 데에 있다. 최종적으로, 분말 피복 기술에 대한 완전히 새로운 영역, 예를 들어 촉매 제조의 섹터를 열도록 의도된다.

상기 문제점을 해결하는 방법은 본 명세서의 청구 범위에 청구된 방법의 전개와 함께 특징화된다. 또한, 본 발명에 따라 사용하려는, 분말의 제조를 위한 분쇄 방법, 및 분말 피복 방법에 적합한 분말 현탁액이 특허청구의 범위에 기재되어 있다.

최종적으로, 본 발명은 촉매의 제조에 본 발명을 적용하는 것에 관한 것이다.

20바아 이하의 압력하에 액화된 기체 중의 다양한 미세 분할된 재료의 현탁액에 의해 조작에 문제가 없고 광범위한 섹터에 사용될 수 있는 현탁액이 제공된다는 것은 예상하지 못했다. 예를 들어, 20바아 이하의 압력에서 액화된 기체 중의 본 발명에 따른 현탁액은 액화 기체 중에 용이하게 현탁될 수 있는 모든 재료에 대해 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명에 따라 사용되는 현탁액을 제조하기 위해, 20바아 이하, 바람직하게는 10바아 이하, 특히 바람직하게는 정상 대기압에서, 당업자에게 공지된 방법에 의해 적절한 저온으로 냉각시킴으로써, 액화되는 모든 액화기체가 적합하다. 적합한 액화 기체의 예로는 액체 질소, 액체 공기 및 액체 헬륨을 들 수 있다. 용이한 입수성 및 저렴한 가격으로 인해, 특히 액체 질소가 사용되지만, 현탁액의 용도에 따라, 다른 액화 기체가 또한 사용될 수 있다.

20바아 이하의 압력에서 액화되는 기체를 사용하면 현탁액이 고압을 유지시키는 복잡한 장비없이 처리될 수 있음이 보장되는 반면에, 초임계 기체, 예를 들어 액화 이산화탄소를 사용하면 현탁액의 제조, 저장, 운반 및 처리 동안에 고압이 유지될 것이 필요하다. 그러나, 20바 이하의 압력에서 액화되는 기체를 사용함으로써 본 발명에 따라 사용되는 현탁액이, 예를 들어 폐쇄 순환 라인에서의 운반 도중에, 고압을 받게될 가능성이 물론 배제되는 것은 아니며, 이는 이러한 압력이 현탁액을 유지시키기에 필요하지 않음을 의미할 뿐이다.

20바 이하의 압력에서 액화되는 기체의 사용과 관련된 저온 (예를 들어, 대기압에서 액체 질소의 경우 -196°C) 때문에, 본 발명에 따른 현탁액은 주위 온도에서 반응성이고, 이로써 일반적으로 저장/운반될 수 없으며, 몇몇 경우에는 처리될 수조차 없는 재료에 대해 특히 적합하다.

또한, 액화 기체 중의 이러한 현탁액은 촉매, 특히 유기금속 촉매의 제조에 유리하게 사용될 수 있다. 이 경우, 활성 물질은 액화 기체중에 현탁된 후, 지지물의 포어내로 도입된 다음, 액화 기체가 증발된다. 이것에 의해 활성 물질이 지지물의 포어내에 균일하게 침착되어 있는 촉매가 제조된다. 촉매 제조의 섹터에서 통상적인 바와 같이, 물론 이 경우 역시 소위 블리딩(bleeding) 거동의 시험, 즉, 활성 물질이 촉매가 사용되는 반응 온도에서 지지물의 포어내에 또한 잔류하는 지를 확인할 필요가 있다.

본 발명의 본질은 저점도 액화 기체 중의, 또한 종래 보다 훨씬 미세할 수 있는 분말 입자의 현탁액을 사용하며, 사용가능한 열 또는 에너지의 양이 분무 도중에 액화 기체를 증발시키기에 충분할 때까지 분무 도중, 분무 전 또는 분무 후에 이 현탁액 또는 최소한 액체-기체 분해를 가열하는 데에 있다. 이러한 방식으로, 유동성 및 분무성이 있는 안정한 분말 현탁액, 특히 분말 피복 현탁액이 제공되며, 이것은 저장 및 운반에 매우 적합하고 고광택의 얇은 피막이 제공되도록 분무될 수 있다.

본 발명은 분말 피복 방법을 토대로 하여, 이하에서 실시예에 의해 더욱 상세히 설명될 것이다. 물론, 본 발명의 방법을 사용하여 기타 피복물, 예를 들어 촉매를 제조할 수 있다. 특히 본 발명은 $15\mu\text{m}$ 미만, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 미만의 평균 입자 크기를 갖는 분말을 사용하여 막이 극히 얇은 피막을 생성시키는 것이 중요한 모든 섹터에 적용된다. 언급될 수 있는 예로는 금속 또는 접착제를 사용하는 피복, 표면의 도핑, 합금의 제조, 필름의 피복(정전기 방지용 마감 피복), 세라믹의 피복 및 구조체, 섬유 또는 부직포의 피복 섹터가 있다.

분말 피복 현탁액의 제조 방법은, 양호한 단열을 유지시키기 위해, 유리하게는 반복 현탁용으로 자기 구동되는 교반기를 갖는 양호하게 절연된 공급 용기 또는 교반 용기중에서 수행될 수 있다. 처리 동안에 감소되는 액체의 농도에 대하여, 피복 노즐에서의 예를 들어, 5 바아의 진입 압력을 항상 유지시키기 위해, 교반 용기에는 가열 수단 뿐만 아니라 냉각 수단이 제공된다. 이들 수단은 모두 조절용 설비에 연결되어 있다.

분말 피복 방법은, 공급 용기 또는 교반 용기가 하나 이상의 스프레이 건에 직접 또는 양호하게 단열된 폐쇄 순환 라인에 의해 연결된 당 분야에 공지된 방식으로 수행된다. 후자의 경우, 현탁액의 순환은 순환식 펌프에 의해 수행될 수 있다.

예를 들어, 현탁액을 분무시키기 위한 이중 노즐 또는 다중 노즐이 당 분야에 공지된 방식으로 교반 용기 또는 폐쇄 순환 라인에 연결되어 있다. 예를 들어, 차체의 종래 유체 피복에 있어서, 약 20 스프레이 노즐이 제공된다. 차체 당 1분의 피복 시간에 대해, 하나의 다이를 통한 필요한 처리량은 1분 당 분말 피복물 100g 이다. $1500\text{kg}/\text{m}^3$ 의 분말 피복물 밀도에서, 결과는 $V_p=0.067\ell/\text{분}$ 의 분말 피복물 부피 흐름이다. 실험에 따르면, 25 부피%의 고체 함량을 갖는 현탁액이 매우 용이하게 운반될 수 있다. 특정한 최저 운반 속도를 넘기만 하면, $5\mu\text{m}$ 의 분말 피복물의 평균 입자 크기에 의해 고체의 침강이 방지될 것이다. 결과적으로, 분무기 노즐 당 처리되는 현탁액 부피 흐름은 $V_{\text{sus}}=0.067 \times 60/0.25=16\ell/\text{시간}$ 이다.

이러한 분무 용량은 분무 소요용으로 시판되는 이중 노즐에 의해 쉽게 용이하게 달성될 수 있다. 따라서, 특수한 이중 스프레이 건은 필요하지 않다. 액체쪽과 기체쪽 모두에 대해, 약 4바아의 노즐 진입 압력에서, 분무시키려는 수분을 함유하는 $30\mu\text{m}$ 의 소적 크기가 달성될 수 있다. 물과 비교하여 비활성 기체, 특히 질소 비점 부근에서의 점도 및 표면 장력이 작기 때문에 물과 비교하여 작은 소적 크기가 달성된다. 상기에 언급된 작동 데이터를 갖는 2중 노즐은 $V_{\text{sus}}=16\ell/\text{시간}$ 의 현탁액 부피 흐름의 분무에 대해 $V_g=170\ell/\text{분}$ 의 기체 흐름 속도를 필요로 한다. 도로 가공업자가 이를 위해 4바아에서 가열 건조 공기를 사용한다면, 이중 노즐이 주위 냉각의 발전소 공학으로부터 공지된 원리에 따라 작동될 수 있으며, 즉, 이중 노즐은 공급된 열량이 고체 함유 질소 소적의 실질적으로 순간적인 증발에 충분할 정도로 가열되어지는 분무기 공기에 의해 작동될 수 있다.

액체 질소(-196°C)를 증발시키고, 이것을 주위 온도(25°C)로 가열시키기 위해, 노즐 당 1.2KW 의 열 공급이 필요하다. 이러한 열량은 분무에 필요한 기체량을 약 150°C 로 예열시킴으로써 공급될 수 있다. 그 후, 노즐에서 배출된 분말 피복물/기체 흐름은 25°C 의 온도를 갖는다. 분말 피복물/기체 흐름의 바람직한 온도에 따라, 분무에 사용되는 기체는 또한 다른 온도로 가열될 수 있다. 그러나, 임계적 인자는 각각의 경우, 기체에 의해 도입되는 열량이며, 이것은 분무 기체의 온도 뿐만 아니라 기체의 각각의 양에도 좌우된다. 또한, 각각의 경우, 유리한 온도 및 기체량은 각각의 분말 피복물에 좌우되며, 약간의 일상적인 실험을 토대로 하여 결정될 수 있다.

그러나, 또한, 특히 주위 온도에서 반응성인 분말을 처리하는 경우에, 가열된 분무기 공기 보다 냉각된 분무기 공기를 사용하여 이중 노즐을 동작시키는 것이 또한 유리할 수 있다. 이로써, 액체 질소를 증발시키기 위해 필요한 열량을 공급하고, 이것을, 분무기 기체를 공급함으로써 주위 온도로 가열시킬 수 있다. 물론, 이러한 열량은 또한 다른 방법, 예를 들어 복사 가열에 의해 전체적으로 또는 부분적으로 공급될 수 있다.

주위가 이슬점에 근접하지 못하게 되어, 얼음 결정의 형성이 방지됨이 본 발명에 따른 방법을 수행하는 경우에 또한 보장되어야 한다. 이것은 전술한 바와 같이, 예를 들어 25°C 온도까지 적절하게 가열함으로써 달성될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 피복 방법은 건조 대기(즉, 가능한 한 낮은 대기 습도를 갖는 대기)중에서 수행되는 것이 바람직하다. 액체 질소 중의 분말 현탁액으로 작동되는 경우, 분말 도포는 질소 대기(특히, 폐쇄 회로)중에서 수행되는 것이 유리하다.

본 발명에 따른 분말 피복 현탁액은 전술된 시판되는 이중 노즐 뿐만 아니라 시판되는 무공기 노즐에 의해 도포될 수 있다. 이 경우, 액체 질소가 증발되어 주위 온도로 가열됨은, 이중 노즐을 사용하고 냉각된 분무기 공기를 사용하는 경우에서와 같은 상응하는 장치에 의해 보장되어야 한다. 이것에 필요한 열량은, 예를 들어 복사 가열, 노즐 외부의 기체의 가열된 스트림 등에 의해 달성될 수 있다.

약 1500 kg/m³의 분말 피복물 밀도 및 고체 함량 25 부피%인 분말/액체 질소 현탁액에서, 액체 질소 24가 분말 피복물 1kg 당 사용된다. 액체 질소에 대한 DM 0.5/l의 1l 당 대량 구입 가격에서, 분말 피복물 1kg 당 피복 방법의 추가 비용은 DM 1.00이다. 따라서, 약 DM 8.00/kg의 분말 피복물 가격에서의 비용은 공급 원료의 가격의 약 13%만큼 증가한다.

본 발명의 피복 방법에 의해 공지되고 시험된 성분이 사용될 수 있다. 방법은 도로 제조, 저장 및 운반, 및 도로 처리의 3가지 소단계로 나눌 수 있다.

분말 피복물은, 예를 들어 약 40 내지 50µm의 평균 입자 크기를 갖는 공지된 분말 피복 입자를 기초로 하여 제조된다. 그러나, 현저하게 큰 평균 입자 크기를 갖는 분말 피복물이 또한 사용될 수 있다. 이러한 분말은 공급 용기로부터 혼합 용기내로 공급된 후, 액체 기체, 바람직하게는 액체 질소중에서 현탁된다. 확인된 바와 같이, 50µm의 평균 입자 크기를 갖는 분말 피복 입자는 문제 없이 액체 질소중에 분산될 수 있다. 따라서, 약 50µm의 평균 입자 크기를 갖는 도로 분말은 혼합기에서 액체 질소와 혼합되어 현탁액으로 된 후 원하는 입자 크기로 미세하게 분쇄된다. 그러나, 전술한 바와 같이, 입자 크기가 현저하게 큰 분말 피복물을 현탁시킨 후, 이들을 원하는 입자 크기로 분쇄시킬 수 있다.

액체 질소는 이것의 비점인 -196℃ 부근에서 존재하기 때문에, 이것의 정도는 8.9×10^{-5} Ns/m² (참조: 물의 경우, 1×10^{-3} Ns/m²) 매우 낮다. 미세 분쇄를 위해 예를 들어, 드라이슈베르케(Draiswerke) 또는 네쯔쉬(Netzsch) 사의 교반되는 보울 밀을 사용하는 경우, 현탁액의 정도는 10 Pas를 넘지 않아야 한다. 액체 질소의 저점도로 인해, 비교적 고농도의 현탁액이 사용될 수 있다. 분쇄는 평균 입자 크기가 15µm 미만, 바람직하게는 5 내지 10µm로 될 때까지 수행된다. 그 후, 15µm 미만, 바람직하게는 5µm 내지 10µm의 평균 입자 크기를 갖는 입자를 포함하는 이렇게 분쇄된 현탁액 및 액체 질소는, 도로 가공업자의 장소에서 재분산을 위해 현탁액인 동시에 교반 용기이며(여기에서, 분말 피복 현탁액이 또한 문제 없이 저장될 수 있음) 양호하게 단열된, 운반 용기내로 분산된다.

또한, 우선 분말 피복물의 입자 크기(입자 크기 분포)를 상응하는 분쇄 장치를, 바람직한 경우, 적당한 분류 기구 및 스크리닝 기구와 함께 사용하여, 필요한 수치로 조정함으로써 분말 피복물을 제조할 수 있다. 예를 들어, 15µm 미만의 작은 평균 입자 크기를 갖는 분말 피복물을 제조하기 위해, 유동층 제트 밀(AFG)(Alpine, Augsburg)을, 바람직한 경우, 터보플렉스 초미세 분류기(Turboplex ultrafine classifier)(Alpine의 Augsburg)와 함께 사용할 수 있다. 후속하여, 원하는 입자 크기 분포를 갖는 이들 분말 피복물을 액체 기체, 바람직하게는 액체 질소 중에서 적당한 혼합기 또는 분산 장치를 사용하여 현탁시킨다.

이와 관련하여, 예를 들어, 결합제 및 경화제가 개별적으로 분쇄되어, 생성되는 미세한 입자가 액체 기체, 특히 액체 질소 중에 직접 현탁될 수 있는 것이 유리하다. 이것에 의해 분말 피복물은 압출 단계 없이 제조될 수 있게 된다.

액체 기체 중의 미세 분쇄된 입자의 현탁은 간단한 혼합 장치 또는 분산 장치를 사용하여 수행될 수 있기 때문에, 각각의 사용자의 현장에서 도포 전에 분말 피복 현탁액을 제조할 수도 있다. 한편으로는, 이것은 이러한 변형에 의해 분말 피복물의 제형화가 2성분 시스템으로서 가능해지기 때문에, 이것에 의해 반응성 시스템이 사용될 수 있게 된다. 다른 한편으로는, 적당히 미세 분쇄된 형태의 안료 또한 현탁액의 제조 도중에 실제로 현장에서 분말 피복물에 첨가될 수 있기 때문에, 상당히 큰 범위가 예를 들어, 상이한 색의 농도에 대하여 변형을 위해 제공된다. 또한, 첨가제를 적절히 첨가시킴으로써 분말 피복물의 다수의 도포 특성을 조절할 수 있다. 압출 커트가 이들 첨가제의 균일한 혼입을 위해 필요하지 않기 때문에, 분말 피복물은 "빌딩-블록(building-block)" 원리에 의해 실제로 제조될 수 있다. 이것은, 각각의 성분(결합제, 경화제, 안료, 첨가제 등)이 미세 분쇄된 형태로 공급될 수 있고, 액체 기체 중의 현탁에 의해 실제로 현장에서 처리되어 분말 피복물이 수득될 수 있기 때문에, 모든 사용자가 이들의 목적에 최적인 분말 피복물을 제조할 수 있음을 의미한다. 이러한 방식으로, 비교적 소량의 특정한 분말 피복물을 비용 효율적으로 제조할 수도 있다. 액체 성분(경화제, 첨가제 등)이 본 발명에 따른 방법에서 문제 없이 분말 피복물에 혼입될 수 있다.

또한, 분말 피복물은 액체 기체의 저점도(및 낮은 표면장력)(특히 액체 기체의 비점 근처에서)로 인해, 매우 간단하게 현탁되기 때문에, 현탁액을 실제로 노즐내에서 제조할 수도 있다. 무공기 도포에 있어서, 도포는 시판되는 이중 노즐을 사용하여 수행될 수 있다. 분무기 공기의 사용과 함께 작동되는 경우, 처리는 공지된 시판되는 3중 노즐에 의해 적절히 수행된다.

그러나, 시스템에 따라, 특정 상황하에서는 분말 피복 현탁액을 실제로 특정 사용자의 장소에서 제조하는 것 보다 분말 피복물 성분의 제조 직후에 제조하는 것이 매우 바람직할 수 있다. 그 후, 본 발명의 분말 피복 현탁액의 저장 및 운반은, 도로 가공업자에 의해 공급 및 교반 용기로서 또한 사용되는 절연된 운반 용기에서 편의상 수행된다. 실제로, 이러한 유형의 저장 및 운반을 사용함으로써, 종래의 분말 피복물의 취급상의 문제점이 동시에 해결된다.

분말 피복물은, 주위 온도에서 장기간 동안 저장되는 경우에, 피복물의 에이징을 초래시키는 반응성 성분을 함유한다. 그러나, 분말 피복 현탁액의 온도가 낮기 때문에(약 -196℃), 이러한 반응은 일어나지 않는다. 결과적으로, 실온(약 25℃)에서 직접 반응하는 성분을 함유하는 분말 피복물, 예를 들어, OH 그룹 함유 결합제 및 유리 이소시아네이트 그룹 함유 반응성 가교제를 기초로 한 분말 피복물을 제형화할 수도 있다. 또한, 민감성 성분, 예를 들어, 알루미늄 청동을, 문제 없이 및 고가의 보호 처리 없이 분말 피복물내로 혼입시킬 수 있다. 이러한 수단에 의해, 분말 피복 기술은 지금까지 접근할 수 없었던 다른 결합제/경화제 시스템으로 연장된다.

더욱이, 공지된 분말 피복물은 장기간 운반, 특히 선박에 의한 운반 동안에 이들의 재분산이 실질적으로 불가능할 정도로 굳어진다. 본 명세서에 제시된 바와 같이, 분말 피복물이 제도 및 저장됨에 따라, 원칙적으로 도로 가공업자를 특정한 도로 제조 장소로부터 전세계로 공급할 수 있다. 매우 큰 저장량, 예를 들어 액화 천연 기체는 냉동 사슬을 형성할 수 있기 때문에, 절연 용기로서 공지된, 예를 들어 적합하게 설계된 절연된 운반용 컨테이너 형태의 현저하게 소량의 분말 피복 현탁액의 경우도 가능해진다.

최종적으로, 본 발명에 따른 방법에 의해 유리 전이온도 T_g가 현저하게 감소된 분말 피복물이 사용될 수 있게 된다. 실제로, 현재의 분말 피복물이 장기간 유동성을 유지하기 위해서는, 분말 피복물의 T_g가 일반적으로 40℃를 넘어서야 한다. 대조적으로, 분말 피복물이 액체 질소중에 저장되어 운반되는 경우, 예를 들어 0℃ 미만의 매우 낮은 T_g값을 갖는 분말 피복물이 또한 사용될 수 있다. 이것에 의해 분말 피복물에 대한 새로운 사용 범위가 열리게 된다. 또한, 이것에 의해 특수 적용을 위한 분말 피복물의 특성을 개선시킬 수도 있다. 예를 들어, T_g가 감소하는 분말 피복물의 균일성이 현저하게 개선되며, 이것은 예를 들어, 자동차 코우치(coach)의 마감칠 마무리 섹터에 분말 피복물을 사용하기 위해 중요하다. 또한, 이러한 방식으로, 상이하게 개선된 특성을 갖는 스톤 칩(stone chip) 저항성 피복물을 제형화할 수 있다.

액체 기체의 사용과 관련된 전술된 잇점을 기초로 하여, 결과적으로, 예를 들어 하기 화학제를 기초로 하는 분말 피복물을 제형화할 수 있다:

a) 유리 이소시아네이트 그룹이 함유된 화합물과 배합된, 활성 수소 원자가 함유된 결합제(예를 들어, OH, NH 및 SH 그룹이 함유된 화합물),

- b) 에폭시드 그룹이 함유된 화합물과 배합된, 카르복실 그룹 또는 아미노 그룹이 함유된 화합물,
- c) 예를 들어 카르복실 그룹 또는 아미노 그룹이 함유된 화합물과 배합된, 카르보디이미드 시스템,
- d) 카보네이트 그룹이 함유된 화합물과 배합된, 아미노 그룹이 함유된 화합물,
- e) 마이클(Michael) 첨가의 원리에 의해 경화되는 시스템, 예를 들어 활성 수소가 함유된 화합물과 배합된, 활성화된 이중 결합이 함유된 화합물
- f) 무수물 시스템과 배합된, 활성 수소 원자가 함유된 결합제,
- g) 수분 경화성 시스템 및
- h) 이미 일반적으로 사용되고 있는 분말 피복물 시스템.

최종적으로, 분말 피복물을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법은, 미세 입자, 즉, 입자 크기가 $10\mu\text{m}$ 미만인 분말 피복 입자를 평균 입자 크기가 작은 분말 피복물을 제조하기 위해 분리할 필요가 없다는 또 다른 잇점을 갖는다.

본 발명에 따라 제조된 분말 피복물은 다수의 물질, 예를 들어 금속, 플라스틱, 목재, 유리 등을 피복시키기에 적합하다. 이들을 금속 부품, 특히 표면적이 넓은 박막 금속 부품, 특히 차체를 피복시키는데 사용하는 것이 바람직하다.

분말 피복물은 바람직하게는 정전기적 도움에 의해 도포된다. 통상적으로, 분말 피복 입자의 정전기적 하전은 분말 배출구 근처에서 스프레이건 상의 포인트 또는 날카로운 에지에 높은 직류 전압을 걸어줌으로써 수행 된다. 그러나, 이것 외에, 분무 노즐의 위까지 분말 피복 입자에 정전기적 전하를 부여하지 않을 수도 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

20 바아 이하의 압력에서 액화되는 기체 중의 분말 입자의 현탁액을 특징으로 하는 분말 현탁액.

청구항 2.

제1항에 있어서, 기체가 질소임을 특징으로 하는 분말 현탁액.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 분말 피복 현탁액을 특징으로 하는 분말 현탁액.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 성분으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분을 함유함을 특징으로 하는 분말 현탁액:

- a) 유리 이소시아네이트 그룹 또는 무수물 그룹이 함유된 화합물과 배합된, 활성 수소 원자가 함유된 결합제,
- b) 에폭시 그룹 또는 카르보디이미드 그룹이 함유된 화합물과 배합된, 카르복실 또는 아미노 그룹이 함유된 화합물,
- c) 카보네이트 그룹이 함유된 화합물과 배합된, 아미노 그룹이 함유된 화합물,
- d) 마이클(Michael) 첨가의 원리에 의해 경화되는 시스템 및
- e) 수분 경화성 시스템.

청구항 5.

제4항에 있어서, 성분이 실온에서 반응성임을 특징으로 하는 분말 현탁액.

청구항 6.

제1항에 따른 분말 현탁액을 제조하는 방법으로서, 비교적 굵은 분말 입자의 미세 분쇄를, 습식 분쇄에 의해 평균 입자 크기가 $15\mu\text{m}$ 이하가 되도록 수행하고, 습식 분쇄용 액체 매질이 20 바아 이하의 압력에서 액화된 기체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제5항에 있어서, 미세 분쇄를, 평균 입자 크기가 $10\mu\text{m}$ 이하가 되도록 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 미세 분쇄를 교반 밀에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제6항에 있어서, 습식 분쇄용 액체 매질이 질소임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제1항에 따른 분말 현탁액을 제조하는 방법으로서, 먼저 분말을 원하는 입자 크기로 조절한 후, 분말을 20 바아 이하의 압력에서 액화되는 기체 중에 현탁시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

분말 입자의 현탁액을 분무시키고, 분무 제트를 피복시키려는 기재 상으로 유도시키는, 기재에 분말 피막을 형성시키는 방법으로서, 제1항에 따른 분말 현탁액을 사용하고, 액화 기체를 현탁액의 분무 전, 분무 도중 또는 분무 후에 증발시킴을 특징으로 하는 방법.

- 청구항 12.**
제11항에 있어서, 분말 피복 입자의 현탁액이 피복시키려는 기재 상으로 분무됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 13.**
제11항에 있어서, 분말 입자의 현탁액에 사용되는 액화 기체가 10 바아 이하의 압력하에 액화됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 14.**
제12항에 있어서, 분말 입자의 현탁액에 사용되는 액화 기체가 10 바아 이하의 압력하에 액화됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 15.**
제11항에 있어서, 분말 입자의 현탁액에 사용되는 액화 기체가 정상 대기압에서 액화됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 16.**
제12항에 있어서, 분말 입자의 현탁액에 사용되는 액화 기체가 정상 대기압에서 액화됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 17.**
제11항에 있어서, 현탁액이 초대기압에서 분무되기 전에 간접 가열됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 18.**
제12항에 있어서, 현탁액이 초대기압에서 분무되기 전에 간접 가열됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 19.**
제11항에 있어서, 액화 기체 소적을, 복사 가열시키거나, 분무 도중에 현탁액을 가열된 기체 스트림과 혼합시키거나, 이들 두 공정을 모두 수행함으로써 직접 증발시킴을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 20.**
제12항에 있어서, 액화 기체 소적을, 복사 가열시키거나, 분무 도중에 현탁액을 가열된 기체 스트림과 혼합시키거나, 이들 두 공정을 모두 수행함으로써 직접 증발시킴을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 21.**
제19항에 있어서, 현탁액과 기체의 가열된 스트림이 이중 노즐에서 혼합됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 22.**
제20항에 있어서, 현탁액과 기체의 가열된 스트림이 이중 노즐에서 혼합됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 23.**
제19항에 있어서, 현탁액이 이중 노즐에서 분무되고, 기체의 스트림이 현탁액의 온도 보다 약간 높은 온도를 가지며, 액화 기체 소적이 기체의 제2의 가열된 스트림에 의해 증발됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 24.**
제20항에 있어서, 현탁액이 이중 노즐에서 분무되고, 기체의 스트림이 현탁액의 온도 보다 약간 높은 온도를 가지며, 액화 기체 소적이 기체의 제2의 가열된 스트림에 의해 증발됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 25.**
제21항에 있어서, 이중 노즐에서의 현탁액의 진입 압력의 조절이, 현탁액을 이중 노즐에 공급하는, 절연된 현탁액 공급 용기의 가열 또는 냉각을 조절함으로써 수행됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 26.**
제22항에 있어서, 이중 노즐에서의 현탁액의 진입 압력의 조절이, 현탁액을 이중 노즐에 공급하는, 절연된 현탁액 공급 용기의 가열 또는 냉각을 조절함으로써 수행됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 27.**
제23항에 있어서, 이중 노즐에서의 현탁액의 진입 압력의 조절이, 현탁액을 이중 노즐에 공급하는, 절연된 현탁액 공급 용기의 가열 또는 냉각을 조절함으로써 수행됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 28.**
제24항에 있어서, 이중 노즐에서의 현탁액의 진입 압력의 조절이, 현탁액을 이중 노즐에 공급하는, 절연된 현탁액 공급 용기의 가열 또는 냉각을 조절함으로써 수행됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 29.**
제12항에 있어서, 액화 기체 중의 분말 입자의 현탁액이 실제 노즐에서 제조되고, 액화 기체 소적이 복사 가열에 의해 a) 간접 또는 b) 직접 증발되거나 분무 후에 기체의 가열된 스트림에 의해 증발됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 30.**
제11항에 있어서, 액화 기체 중의 분말 입자의 현탁액이 실제 노즐에서 제조되고, 액화 기체 소적이 복사 가열에 의해 a) 간접 또는 b) 직접 증발되고, c) 분무 도중에 노즐 내에서 현탁액을 기체의 냉각된 스트림과 혼합시키거나 d) 분무 후 기체의 가열된 스트림에 의해 증발됨을 특징으로 하는 방법.
- 청구항 31.**

제12항에 있어서, 액화 기체 중의 분말 입자의 현탁액이 실제 노즐에서 제조되고, 액화 기체 소적이 복사 가열에 의해 a) 간접 또는 b) 직접 증발되고, c) 분무 도중에 노즐 내에서 현탁액을 기체의 냉각된 스트림과 혼합시키거나 d) 분무 후 기체의 가열된 스트림에 의해 증발됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 32.

제11항에 있어서, 액화 기체 중의 분말 입자의 현탁액이 실제 노즐에서 제조되고, 액화 기체 소적이 복사 가열에 의해 a) 간접 또는 b) 직접 증발되거나 분무 후 기체의 가열된 스트림에 의해 증발됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 33.

제11항 내지 제28항중 어느 한 항에 있어서, 분말 제조업자와 가공업자 간의 저장 및 운반이, 후속 분무에 사용되고, 액화 기체와 분말 입자를 포함하는 분말 현탁액을 함유하는 절연된 운반 용기로 달성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 34.

제11항 내지 제32항중 어느 한 항에 있어서, 분말 입자의 평균 입자 크기가 $15\mu\text{m}$ 이하임을 특징으로 하는 방법.

청구항 35.

제29항에 있어서, 분말 입자의 평균 입자 크기가 $10\mu\text{m}$ 이하이고, 최대 입자 크기가 $20\mu\text{m}$ 이하임을 특징으로 하는 방법.

청구항 36.

제11항 내지 제32항중 어느 한 항에 있어서, 액화 기체의 점도가 $5 \times 10^{-4} \text{Ns/m}^2$ 미만임을 특징으로 하는 방법.

청구항 37.

제11항 내지 제32항중 어느 한 항에 있어서, 정전기적으로 하전된 분말 피복 입자가 접지된 금속 부품 상에 유도됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 38.

제11항 내지 제32항중 어느 한 항에 있어서, 촉매를 제조하기 위해 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 39.

분말 현탁액을 담은 분말 공급 컨테이너 또는 절연된 공급 컨테이너를 갖는, 제11항에 따른 방법을 수행하기 위한 장치로서, 20 바아 이하의 압력에서 액화되는 기체 중의 분말 입자의 현탁액, 스프레이 노즐, 단열될 수 있고 공급 컨테이너를 스프레이 건에 연결시키는 라인, 및 액화 기체 소적이 증발에 필요한 열량을 공급하기 위한 장치를 특징으로 하는 장치.

청구항 40.

제11항 내지 제32항에 있어서, 액화 기체의 점도가 10^{-4}Ns/m^2 미만임을 특징으로 하는 방법.